



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nlegungsschrift
⑩ DE 197 28 568 A 1

⑤1 Int. Cl.⁶:
A 01 N 43/824
A 01 N 43/74
A 01 N 43/40
// C07D 285/13
(A01N 43/824,43:74,
43:40)

②1 Aktenzeichen: 197 28 568.6
②2 Anmeldetag: 4. 7. 97
④3 Offenlegungstag: 22. 1. 98

DE 197 28 568 A 1

⑥6 Innere Priorität:

196 28 777.4 17.07.96

⑦1 Anmelder:

Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦2 Erfinder:

Dahmen, Peter, Dr., 41470 Neuss, DE; Feucht, Dieter,
Dipl.-Agr.-Ing. Dr., 40789 Monheim, DE

⑤4 Herbizide Mittel auf Basis von

(5-Trifluormethyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl-oxy)-essigsäure-N-isopropyl-N-(4fluorphenyl)-amid

⑤7 Die vorliegende Erfindung betrifft neue herbizide, synergi-
stische Wirkstoffkombinationen aus (5-Trifluormethyl-
1,3,4-thiadiazol-2-yl-oxy)-essigsäure-N-isopropyl-
N-(4-fluorphenyl)-amid mit Fenoxaprop-ethyl und/oder Clo-
dinafop-propargyl.

DE 197 28 568 A 1

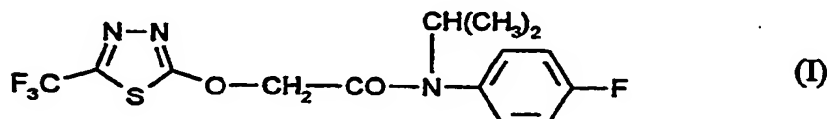
Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue herbizide, synergistische Wirkstoffkombinationen, die aus einem bekannten Heteroaryloxyacetamid einerseits und weiteren bekannten, zu anderen Stoffklassen gehörenden Herbiziden andererseits bestehen und mit besonderem Vorteil zur selektiven Unkrautbekämpfung in verschiedenen Nutzpflanzenkulturen verwendet werden können.

In den nachfolgend genannten Patentschriften werden Heteroaryloxyacetamide beschrieben, die bevorzugt gegen monokotyle Unkräuter (= Ungräser), zusätzlich aber auch gegen einige dikotyle Unkräuter wirken. Sie zeigen praktisch ausschließlich Bodenwirkung und nur geringe Wirkung über das Blatt und besitzen zum Teil eine hohe Selektivität in mono- und dikotylen Kulturpflanzen wie Getreide, Mais, Reis, Soja und Baumwolle [vergl. z. B. EP-A 5 501 (= US 4 509 971 und US 4 833 243); EP-A 18 497 (= US 4 645 525 und US 4 756 741); EP-A 29 171 (= US 4 408 055); EP-A 94 514 (= US 4 585 471); EP-A 100 044 (= US 4 549 899); EP-A 100 045 (= US 4 540 430); EP-A 161 602 (= US 4 784 682); EP-A 195 237 (= US 4 788 291); DE-A 37 24 467; EP-A 348 734 (= US 4 988 380); EP-A 348 737 (= US 4 968 342 und 5 090 991); DE-A 41 13 421 und DE-A 41 37 827; ferner WO 91/06544].

Darüber hinaus werden in der DE 42 23 465 synergistische Mischungen von Heteroaryloxyacetamiden mit N-Phenylharnstoffen, N-Benzthiazolyharnstoffen, 2,6-Dinitroanilinen, s-Triazinen, as-Triazinonen, Sulfonylharnstoffen, Imidazolinonen, Pyridincarboxamiden und Diphenylethern beschrieben. Bis jetzt hat jedoch keine der darin beschriebenen Mischungen Bedeutung in der Anwendung erlangt. Nachteilig an den Mischungen, die in DE 42 23 465 beschrieben werden, ist ihre nicht immer eindeutige Wirkung bei starker Verunkrautung mit verschiedenen Unkräutern.

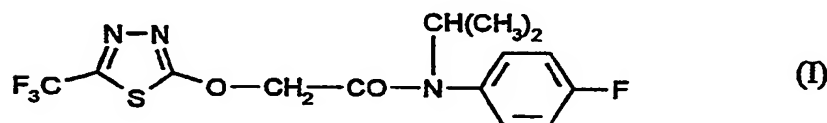
Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, ausgehend vom (5-Trifluormethyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl-oxy)-essigsäure-N-isopropyl-N-(4-fluorphenyl) amid der Formel (I)



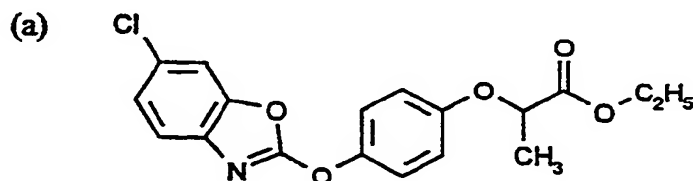
neue synergistische herbizide Mischungen bereitzustellen, die den bisher bekannten Mischungen an Wirkung überlegen sind und darüberhinaus gegen Unkräuter breit wirksam sind.

Überraschenderweise, und darin liegt die Lösung der Aufgabe, wurde in biologischen Versuchen eine Reihe von bekannten herbiziden Wirkstoffen gefunden, die bei gemeinsamer Anwendung mit dem Wirkstoff der Formel (I) ausgesprochen synergistische Eigenschaften hinsichtlich der Effektivität gegen Unkräuter aufweisen und mit besonderem Vorteil, d. h. als breit wirksame Kombinationspräparate, zur selektiven Unkrautbekämpfung — sowohl von monokotylen wie auch von dikotylen Unkräutern, im Vorauf- und Nachaufverfahren — in monokotylen und dikotylen Nutzpflanzenkulturen, wie beispielsweise Mais, Weizen, Gerste, Reis, Soja und Sonnenblumen verwendet werden können, wobei eine Reihe wirtschaftlich wichtiger (Problem-)Unkräuter und Ungräser sicher bekämpft werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind herbizide synergistische Mittel, gekennzeichnet durch einen wirksamen Gehalt an einer Wirkstoffkombination bestehend aus (5-Trifluormethyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl-oxy)-essigsäure-N-isopropyl-N-(4-fluorphenyl)-amid der Formel (I) (common name-Vorschlag: Fluthiamid):



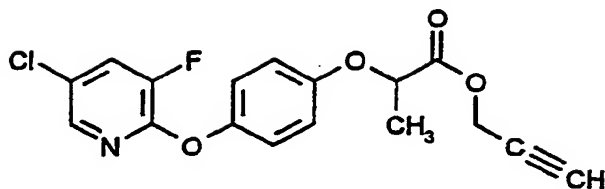
und mindestens einem herbiziden Wirkstoff der Formeln (II) bzw. (III):



(II) Fenoxaprop-ethyl,

und/oder

(b)



(III) Clodinafop-propargyl.

Die Verbindung der Formel (I) ist bekannt aus EP-A 348 737 und US 4 968 342.

Fenoxaprop-ethyl wird in DE 26 40 730 als 2-[4-[(6-Chlor-benzoxazol-2-yl)-oxy]phenoxy]propionsäure-ethyl-ester beschrieben.

Clodinafop-propargyl wird in der EP-A 248 968 als (R)-2-[4-[(5-Chlor-3-fluorpyridin-2-yl)-oxy]phenoxy]propionsäure-propinylester offenbart.

Heteroaryloxyacetamide, wozu auch der Wirkstoff der Formel (I) gehört, wirken bevorzugt gegen monokotyle Unkräuter (= Ungräser), zusätzlich aber auch gegen einige dikotyle Unkräuter.

Die aufgeführten Wirkstoffe (II) und (III) können zur selektiven Bekämpfung eines breiten Spektrums von Ungräsern in wirtschaftlich wichtigen Kulturen wie z. B. Getreide, Mais, Soja, Baumwolle, Rüben und Reis eingesetzt werden. Jedoch ist ihre Wirkung gegen bestimmte monokotyle Schadpflanzen nicht immer ausreichend. Wichtige Problemunkräuter wie beispielsweise *Apera spica-venti* werden häufig nur unzureichend erfaßt.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß die oben definierten Wirkstoffkombinationen aus dem Heteroaryloxyacetamid der Formel (I) und den Wirkstoffen (II) und/oder (III), eine besonders hohe Wirksamkeit aufweisen und in vielen Kulturen selektiv anwendbar sind.

Überraschenderweise ist die herbizide Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination wesentlich höher als die Summe der Wirkungen der einzelnen Wirkstoffe.

Es liegt somit ein nicht vorhersehbarer echter synergistischer Effekt vor und nicht nur eine Wirkungsergänzung. Die neuen Wirkstoffkombinationen sind in vielen Kulturen gut verträglich, wobei die neuen Wirkstoffkombinationen auch sonst schwer bekämpfbare Unkräuter wie *Apera spica-venti* gut bekämpfen. Die neuen Wirkstoffkombinationen stellen somit eine wertvolle Bereicherung der Selektivherbizide dar.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können z. B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

Dikotyle Kulturen der Gattungen

Gossypium, *Glycine*, *Beta*, *Daucus*, *Phaseolus*, *Pisum*, *Solanum*, *Linum*, *Ipomoea*, *Vicia*, *Nicotiana*, *Lycopersicon*, *Arachis*, *Brassica*, *Lactuca*, *Cucumis*, *Cucurbita*.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen

Echinochloa, *Setaria*, *Panicum*, *Digitaria*, *Phleum*, *Poa*, *Festuca*, *Eleusine*, *Brachiaria*, *Lolium*, *Bromus*, *Avena*, *Cyperus*, *Sorghum*, *Agropyron*, *Cynodon*, *Monochoria*, *Fimbristylis*, *Sagittaria*, *Eleocharis*, *Scirpus*, *Paspalum*, *Ischaemum*, *Sphenoclea*, *Dactyloctenium*, *Agrostis*, *Alopecurus*, *Apera*.

Monokotyle Kulturen der Gattungen

Oryza, *Zea*, *Triticum*, *Hordeum*, *Avena*, *Secale*, *Sorghum*, *Panicum*, *Saccharum*, *Ananas*, *Asparagus*, *Allium*.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Der synergistische Effekt der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen ist bei bestimmten Konzentrationsverhältnissen besonders stark ausgeprägt. Jedoch können die Gewichtsverhältnisse der Wirkstoffe in den Wirkstoffkombinationen in relativ großen Bereichen variiert werden. Im allgemeinen entfallen auf 1 Gewichtsteil Wirkstoff der Formel (I) 0,001 bis 1000 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,01 bis 100 Gewichtsteile und besonders bevorzugt 0,1 bis 30 Gewichtsteile Wirkstoff der Formel (II) und/oder (III).

Die Wirkstoffe beziehungsweise Wirkstoffkombinationen können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-impregnierete Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von berflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z. B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzol, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z. B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark

polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z. B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z. B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaum erzeugende Mittel kommen in Frage: z. B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyäthylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyäthylen-Fettalkohol-Ether, z. B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z. B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z. B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoffkombination, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90%.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen werden im allgemeinen in Form von Fertigformulierungen zur Anwendung gebracht. Die in den Wirkstoffkombinationen enthaltenen Wirkstoffe können aber auch in Einzelformulierungen bei der Anwendung gemischt, d. h. in Form von Tankmischungen zur Anwendung gebracht werden.

Die neuen Wirkstoffkombinationen können als solche, oder in ihren Formulierungen weiterhin auch in Mischung mit anderen bekannten Herbiziden Verwendung finden, wobei wiederum Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind. Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Wuchsstoffen, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln ist möglich. Für bestimmte Anwendungszwecke, insbesondere im Nachauflaufverfahren, kann es ferner vorteilhaft sein, in die Formulierungen als weitere Zusatzstoffe pflanzenverträgliche mineralische oder vegetabilische Öle (z. B. das Handelspräparat "Oleo Dupont 11E") oder Ammoniumsalze wie z. B. Ammoniumsulfat oder Ammoniumrhodanid aufzunehmen.

Die neuen Wirkstoffkombinationen können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder der daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z. B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Stäuben oder Streuen.

Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können in einem gewissen Bereich variiert werden; sie hängen u. a. vom Wetter und von den Bodenfaktoren ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 0,01 und 10 kg pro ha, vorzugsweise zwischen 0,03 und 5 kg pro ha, besonders bevorzugt zwischen 0,05 und 3,0 kg pro ha.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können vor und nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden, also im Vorauf- und Nachauf-Verfahren.

Die gute herbizide Wirkung der neuen Wirkstoffkombinationen geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor. Während die einzelnen Wirkstoffe in der herbiziden Wirkung Schwächen aufweisen, zeigen die Kombinationen durchweg eine sehr gute Unkrautwirkung, die über eine einfache Wirkungssummierung hinausgeht.

Ein synergistischer Effekt liegt bei Herbiziden immer dann vor, wenn die herbizide Wirkung der Wirkstoffkombination größer ist, als die der einzelnen applizierten Wirkstoffe.

Die zu erwartende Wirkung für eine gegebene Kombination zweier Herbizide kann wie folgt berechnet werden (vgl. COLBY, S.R.; "Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide combinations", Weeds 15, Seiten 20—22, 1967):

Wenn X = % Schädigung durch Herbizid A (Wirkstoff der Gruppe 1) bei p kg/ha Aufwandmenge und
Y = % Schädigung durch Herbizid B (Wirkstoff der Gruppe 2) bei q kg/ha Aufwandmenge und
E = die erwartete Schädigung der Herbizide A und B, bei p und q kg/ha Aufwandmenge,
dann ist

$$E = X + Y - \left(\frac{X \cdot Y}{100} \right)$$

Ist die tatsächliche Schädigung größer als berechnet, so ist die Kombination in ihrer Wirkung überadditiv, d. h. sie zeigt einen synergistischen Effekt.

Aus den nachfolgenden Beispielen geht hervor, daß die gefundene herbizide Wirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen bei den Unkräutern größer ist als die berechnete, d. h. daß die neuen Wirkstoffkombinationen synergistisch wirken.

Anwendungsbeispiele

Zur Herstellung der für die Versuche benötigten Wirkstoffzubereitungen werden entsprechende Mengen einer wasserdispergierbaren Pulverformulierung (WP) des Heteroaryloxyacetamids der Formel (I) und jeweils eine handelsübliche Formulierung der Wirkstoffe (II) und/oder (III) abgewogen und mit Wasser auf die gewünschte Konzentration verdünnt; durch Mischen wurden unterschiedliche Kombinationen der beiden Wirkstoffe hergestellt. 5

Nachauflauf-Tests/Gewächshaus

Mit den Wirkstoffzubereitungen spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5 bis 15 cm haben, so daß die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühen wird so gewählt, daß in 500 l Wasser pro ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden. Nach der Behandlung werden die Testpflanzen im Gewächshaus unter kontrollierten Bedingungen (Temperatur, Luftfeuchte, Licht) bis zur Auswertung gehalten. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung unbehandelter Kontrollpflanzen bonitiert. 10 15

Es bedeuten:

0% = keine Wirkung/Schädigung (wie unbehandelte Kontrolle)
100% = totale Vernichtung. 20

Wirkstoffe, Aufwandmengen und Resultate gehen jeweils aus den nachfolgenden Tabellen hervor.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1

Herbizide Wirkung gegen *Apera spica-venti* von (I), Clodinafoppropargyl und Tankmischungen von (I) und Clodinafop-propargyl im Nachauflaufverfahren

Präparat	Dosierung g ai./ha	herbizide Wirkung in % <i>Apera spica-venti</i>	
		gef.	ber.
(I)	60	40	
(I)	30	40	
(I)	15	20	
Clodinafop-propargyl	30	10	
Clodinafop-propargyl	15	0	
(I) + Clodinafop-propargyl	60 + 30	80	46
(I) + Clodinafop-propargyl	30 + 30	70	46
(I) + Clodinafop-propargyl	15 + 30	50	28
(I) + Clodinafop-propargyl	60 + 15	60	40
(I) + Clodinafop-propargyl	30 + 15	50	40
(I) + Clodinafop-propargyl	15 + 15	30	20

Tabelle 2

Herbizide Wirkung gegen *Apera spica-venti* von (I) Fenoxapropethyl und Tankmischungen von (I) und Fenoxaprop-ethyl im Nachauflaufverfahren

Präparat	Dosierung g ai/ha	herbizide Wirkung in % <i>Apera spica-venti</i>	
		gef.	ber.
(I)	60	40	
Fenoxaprop-ethyl	30	20	
Fenoxaprop-ethyl	15	0	
(I) +	60		
Fenoxaprop-ethyl	+ 30	60	52
(I) +	60		
Fenoxaprop-ethyl	+ 15	50	40

Anmerkung zu Tabellen 1 und 2:

gef. = gefundene Wirkung bzw. Schädigung (in Prozent);

ber. = nach der obigen COLBY-Formel berechnete Wirkung bzw. Schädigung (in Prozent)

a.i. = "active ingredient" = Wirkstoff

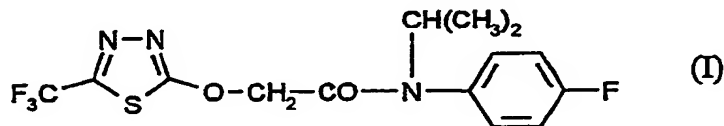
Die Wirkstoffe Fenoxaprop-ethyl (II) und Clodinafop-propargyl (III) wurden in Form der folgenden Handelsformulierungen eingesetzt:

(II) als [®]RALON 060 EW [= Emulsion-in-Wasser] (Fa. AgrEvo);

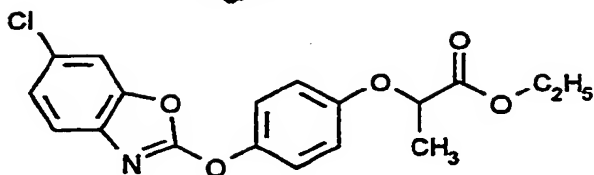
(III) als [®]TOPIK 240 EC [= Emulsionskonzentrat] (Fa. Novartis).

Patentansprüche

1. Herbizide, synergistische Mittel, gekennzeichnet durch einen wirksamen Gehalt an einer Wirkstoffkombination, bestehend aus (5-Trifluormethyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl-oxy)-essigsäure-N-isopropyl-N-(4-fluorphenyl)-amid der Formel (I)

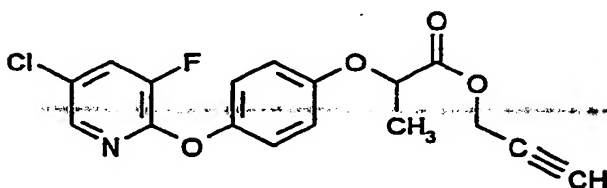


und mindestens einem herbiziden Wirkstoff der Formeln (II) bzw. (III)



(II) Fenoxaprop-ethyl,

und/oder



(III) Clodinafop-propargyl.

2. Herbizide, synergistische Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß auf 1 Gewichtsteil (5-Trifluormethyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl-oxy)essigsäure-N-isopropyl-N-(4-fluorphenyl)amid (I) 0,001 bis 1.000 Gewichtsteile Wirkstoff der Formeln (II) und/oder (III) entfallen.
3. Herbizide, synergistische Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß auf 1 Gewichtsteil Wirkstoff der Formel (I) 0,01 bis 100 Gewichtsteile Wirkstoff der Formeln (II) und/oder (III) entfallen.
4. Herbizide, synergistische Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß auf 1 Gewichtsteil Wirkstoff der Formel (I) 0,1 bis 30 Gewichtsteile Wirkstoff der Formeln (II) und/oder (III) entfallen.
5. Verfahren zur Bekämpfung von Unkraut, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Wirkstoffkombination gemäß Ansprüchen 1 bis 4 auf Unkraut oder seinen Lebensraum einwirken läßt.
6. Verwendung von Wirkstoffkombinationen gemäß Ansprüchen 1 bis 4 zur Bekämpfung von Unkraut.
7. Verfahren zur Herstellung von herbiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Wirkstoffkombination gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.